

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08L 23/10, B32B 27/32	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/34951 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. September 1997 (25.09.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE96/02012 (22) Internationales Anmeldedatum: 23. Oktober 1996 (23.10.96) (30) Prioritätsdaten: 296 05 214.0 21. März 1996 (21.03.96) DE 196 40 038.4 29. September 1996 (29.09.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SENGEWALD VERPACKUNGEN GMBH [DE/DE]; Kreisstrasse 16, D-33790 Halle (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LANGE, Winfried [DE/DE]; Dompfaffenstrasse 24, D-33335 Gütersloh (DE). (74) Anwalt: NEIDL-STIPPLER, Cornelia; Rauchstrasse 2, D-81679 München (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, ARIPO Patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Mit geänderten Ansprüchen und Erklärung.</i>	
(54) Title: MULTILAYERED SHEET, PROCESS FOR THE PRODUCTION THEREOF AND USE THEREOF (54) Bezeichnung: MEHRLAGENFOLIE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG (57) Abstract <p>The invention relates to a multilayered sheet with an outer polymer layer, a central polymer layer and a heat-sealable inner polymer layer. Said sheet has at least one connection layer consisting of a polypropylene compound and/or a blend of polypropylene homopolymer and/or copolymer, and at least one thermoplastic elastomer and/or polyisobutylene and an inner layer consisting of a polypropylene compound consisting of a polypropylene homopolymer and/or copolymer with at least one thermoplastic elastomer. The invention also relates to a process for producing said multilayered sheet during which at least two layers of the multilayered sheet are co-extruded, and also to the use of said sheet for the packaging of materials such as food or medical fluids or solutions such as saline, amino acid solutions, dialysis solutions, blood substitute solutions and blood.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft eine Mehrlagenfolie mit Polymer-Außenschicht, Polymer-Mittelschicht und heißsiegelbarer Polymer-Innenschicht, mit mindestens einer Verbindungsschicht aus einem Polypropylen-Compound und/oder Blend aus einem Polypropylen-Homo- und/oder Copolymerisat und mindestens einem thermoplastischen Elastomeren und/oder Polyisobutylen und einer Innenschicht aus einem Polypropylen-Compound aus einem Polypropylen-Homo- und/oder Copolymerisat mit mindestens einem thermoplastischen Elastomer, ein Verfahren zur Herstellung der Mehrlagenfolie, bei dem mindestens zwei Schichten der Mehrlagenfolie coextrudiert werden sowie deren Verwendung zur Verpackung von Materialien, wie Nahrungsmitteln oder medizinischen Flüssigkeiten bzw. Lösungen, wie Kochsalzlösungen, Aminosäurelösungen, Dialyselösungen, Blutersatzlösungen, Blut.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	R	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Mehrlagenfolie, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre
Verwendung

Die Erfindung betrifft eine Mehrlagenfolie mit Polymer-Außenschicht, -Mittelschicht und heißsiegelbarer Polymer-Innenschicht, Verfahren zur Herstellung derselben und deren Verwendung.

Derartige Mehrlagenfolien, die bevorzugt heißsiegelbar sind, werden bereits seit längerem zur Herstellung von flüssigkeitsdichten, insbesondere wasserdampfdichten Beuteln eingesetzt. Sie werden insbesondere für Beutel als Primärverpackungen von medizinischen Flüssigkeiten und Lösungen verwendet. Sie können auch als Drainagebeutel eingesetzt werden. Dabei ist es meist ausreichend, daß sie flüssigkeitsdicht sind.

In speziellen Fällen, insbesondere dann, wenn sie als Primärverpackung von sauerstoffempfindlichen Materialien eingesetzt werden, kann auch eine entsprechende Gassperreigenschaft erwünscht sein. Dies ist beispielsweise für den Einsatz als Verpackung von Aminosäurelösungen der Fall bzw. dann, wenn der Zutritt oder Abgabe von CO₂ bspw. zu unerwünschten pH-Wertänderungen führen kann bzw. der Inhalt bei Zutritt von Sauerstoff oxidiert und sich dadurch verändert.

Bisher werden für medizinische Flüssigkeiten und Lösungen neben der Glasflasche, die schwer und unhandlich ist, häufig Beutel aus Weich-PVC eingesetzt. Diese sind hinsichtlich ihrer Flexibilität und Siegelbarkeit zufriedenstellend, haben aber den Nachteil, daß die darin enthaltenen Weichmacher durch Migration im PVC leicht in das Beutelinere diffundierten und so zu einer höchst unerwünschten Verunreinigung des Inhalts führen konnten. Besonders bei Infusionslösungen ist es äußerst unerwünscht, daß diese Weichmacher mit der Lösung in den Patienten gelangen.

Ein weiterer Nachteil der bekannten Weich-PVC-Beutel besteht darin, daß diese aufgrund der bei der Verbrennung auftretenden Chlorverbindungen und Dioxine Schwierigkeiten bei der Abfallbe-

seitigung hervorrufen. Es wurde bereits vorgeschlagen, anstelle von PVC (Polyvinylchlorid) Polyethylenbeutel einzusetzen. Dieses Material hat jedoch bei den meisten Typen den Nachteil, daß es maximal bei einer Temperatur von 121°C autoklavierbar ist (Wasserdampfsterilisation). Ferner fehlte es den Polyethylen-Alternativen häufig an der erwünschten Transparenz und Flexibilität.

Aus der DE-A-44 10 876 ist bereits eine coextrudierte Mehrschichtfolie mit einem Polypropylen-TPS-Compound als bei einer Temperatur von 115 - 150°C heißsiegelbare Innenschicht, einer Polypropylen-Homopolymerschicht als Außenschicht sowie einer Polypropylen/VLDPE-Schicht als Verbindungsschicht beschrieben. Diese bekannte Mehrschichtfolie ist jedoch sowohl hinsichtlich ihrer Transparenz als auch ihrer Flexibilität und hinsichtlich der Adhäsion der die Mehrlagenfolie bildenden Schichten aneinander verbesserungsfähig.

Die grundlegenden Anforderungen an Mehrschichtfolien zum Einsatz als Verpackung von wäßrigen Lösungen, insbesondere Infusionslösungen od. dgl. sind also, daß diese

- hohe Flexibilität
- sehr gute Transparenz
- niedrige Wasserdampfdurchlässigkeit
- physiologische Unbedenklichkeit und mechanische Stabilität aufweisen,
- siegelbar mit dauerbeheizten Werkzeugen oder impulsschweißbar
- autoklavierbar auch oberhalb von 121°C sind, und
- für besondere Nahrungsmittel oder medizinische Flüssigkeiten und Lösungen kann auch eine zusätzliche Barrierewirkung gegen Sauerstoff und/oder Kohlendioxid vorliegen

Es ist demzufolge Aufgabe der Erfindung, eine schweißbare, d.h. impulsschweißbare oder heißsiegelbare Mehrschichtfolie zu schaffen, die leicht zu entsorgen ist und eine Materialalternative zum bisher verwendeten Weich-PVC ist und durch ihre besonderen Eigenschaften auch für andere Anwendungsgebiete außerhalb der für Weich-PVC üblichen vorgesehen werden kann.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch eine Mehrlagenfolie mit Polymer-Außenschicht, Polymer-Mittelschicht und heißsiegelbare Polymer-Innenschicht gelöst, die mindestens eine Verbindungsschicht aus einem Polypropylen-Compound und/oder Blend aus einem Polypropylen-Homo- und/oder Copolymerisat und mindestens einem thermoplastischen Polymeren und/oder Polyisobutylen und eine Innenschicht aus einem Polypropylen-Compound aus einem Polypropylen-Homo- und/oder Copolymerisat mit mindestens einem thermoplastischen Polymer besitzt.

Bevorzugt weist die Innenschicht eine niedrigere Siegeltemperatur als die Außenschicht auf, wodurch dann das Heißsiegeln mit dauerbeheizten Werkzeugen möglich ist. Es ist aber auch möglich, Mehrlagenfolien ohne ein derartiges Schmelzpunktgefälle der Folien herzustellen - diese müssen dann bspw. impulsge-schweißt werden.

Vorteilhafterweise ist mindestens ein thermoplastisches Elastomer ausgewählt aus der Gruppe der Styrolblockcopolymere (TPE-S, z.B. SEPS, SIS, SEBS, SBS), Polyetherester (TPE-E), Polyurethane (TPE-U), Polyetheramide (TPE-A) oder aus der Gruppe der EPDM/PP-Blends oder aus der Gruppe der Butylkautschuk/PP-Blends.

TPE ist hier die allgemein übliche Abkürzung für thermoplastisches Elastomer.

Unter SEBS wird hier Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol Triblock-Polymer; unter SBS ein Styrol-Butylen-Styrol Diblock-Polymer, unter SEPS ein Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol Triblock-Polymer und unter SIS ein Styrol-Isopren-Styrol Triblock-Polymer verstanden.

Unter EPDM wird ein Terpolymer aus Ethylen, Propylen und einem nichtkonjugierten Dien (EPDM) und/oder Ethylen-Alpha-Olefin-Copolymer verstanden.

Unter Butylkautschuk wird ein Copolymeres von Isobutylen und Isopren verstanden.

Zur Compoundierung mit Polypropylen kann neben den beschriebenen thermoplastischen Elastomeren zusätzlich oder alleine auch ein Polyisobutylen (compoundiert oder auch nachträglich zuge-mischt) verwendet werden, das eine hohe Flexibilität und einen niedrigen Schmelzpunkt aufweist

Es ist besonders bevorzugt, daß die mindestens eine Zwischen-schicht einen höheren Anteil an thermoplastisches Elastomer aufweist, da dadurch eine höhere Flexibilität erzielt wird. Es kann aber auch sinnvoll sein, als Zwischenschicht zusätzlich oder alternativ Polyisobutylen einzusetzen.

Es kann erforderlich sein, daß die Außenschicht eine Barriere gegen Sauerstoff - und/oder Kohlendioxid ist.

Dies kann bspw. dadurch erzielt werden, daß die Außenschicht ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyamid 6, Polyamid 66, Polyamid 610, Polyamid 6/66, Polyamid 66/610, aromatisches Polyamid oder Abmischungen dieser Materialien.

Eine bevorzugte Außenschicht besteht aus einer Mischung aus 65 bis 95 Gew.% eines aromatischen Polyamids mit einem Polyamid 6,6. Es eignet sich bspw. ein Polyamid 66 mit einer Viskositätszahl von mindestens 200 (nach DIN 53727/Schwefelsäure).

Derartige Sperrschichten müssen aber mittels eines Haftvermittlers am Schichtverbund befestigt werden und können als dritte, vierte oder weitere Außenschicht vorgesehen sein.

Es kann auch sinnvoll sein, falls keine Gas-Sperreigenschaften nötig sind, daß die Außenschicht ein Polypropylen-Homopolymerisat oder aber auch ein Polypropylen-Copolymerisat ist. Diese Schicht eignet sich insbesondere im Verbund mit einer Verbindungsschicht, bestehend aus einem Polypropylen-Compound aus einem Polypropylen - Homopolymerisat, einem TPE-S und einem Pla-

sticiser und einer heißsiegelbaren Innenschicht aus einem Polypropylen-Compound bestehend aus einem Polypropylen-Homopolymerisat und einem TPE-S.

Bevorzugt für das Heißsiegelverfahren ist eine Außenschicht aus einem Polypropylen-Homopolymerisat.

Als Außenschicht kann neben einem Polypropylen-Copolymerisat auch ein Polyisobuten/Polypropylen-Blend eingesetzt werden - in diesen Fällen ist die Mehrlagenfolie dann aufgrund der Schmelzeigenschaften der Außenlage zur Siegelschicht mittels Impulsschweißen verbindbar.

Die mindestens eine Verbindungsschicht im Folienverbund sorgt nicht nur für die Haftung der Außen- und Innenschicht aneinander, sondern auch für die Flexibilität der Mehrlagenfolie. Somit wird das Verbindungsschichtmaterial danach ausgewählt, daß es hoch-flexibel ist und auch eine gute Haftung an den benachbarten Schichten eingeht. Dazu kommt noch die bevorzugt sehr gute Kontakttransparenz dieser Verbindungsschicht in der Mehrlagenfolie, um die Gesamttransparenz der Folie nicht negativ zu beeinflussen.

Ein derartiger Verbund kann bspw. durch Coextrusion hergestellt werden, wobei die Schichten aufgrund der Coextrusion problemlos aneinanderhaften und gewährleistet dennoch eine gute Siegelbarkeit der Innenfolie durch ein Schmelzpunktgefälle der Schichten von außen nach innen.

Es kann aber auch eine Mehrlagenfolie ohne deutliches Temperaturgefälle ausgebildet werden, wobei diese dann bspw. nach dem Impulsverfahren verschweißbar ist.

Eine typische Gesamt-Foliendicke liegt bspw. im Bereich von 100 bis 350 µm.

Es ist besonders bevorzugt, daß die Schichten coextrudiert sind, wodurch das Vorsehen von Adhäsionsverbesserern oder aber

auch Klebstoffen vermieden werden kann und die Herstellung der Mehrschichtfolie in einem einzigen Herstellungsschritt erfolgen kann. Gegebenenfalls können aber auch Außenschichten in an sich bekannter Weise aufkaschiert werden.

Besonders bevorzugt wird die coextrudierte Folie in Schichten von oben nach unten coextrudiert und sodann abgeschreckt, Bevorzugt erfolgt das Abschrecken durch Extrusion in ein Wasserbad. Durch dieses Abschrecken wird der amorphe Zustand des Polymeren aus der Schmelze erhalten und die Flexibilität sowie Transparenz derselben gegenüber nicht abgeschreckten Folien erheblich verbessert.

Es ist insbesondere für die Verwendung der Mehrschichtfolie zur Herstellung von Beuteln günstig, wenn das Material als Schlauch extrudiert wird. Dadurch wird eine Kontamination der Innenseiten des Beutels durch Keime vermieden, insbesondere wenn zum Aufblasen des Folienschlauches ein inertes Gas (z.B. Stickstoff) anstelle der Umgebungsluft benutzt wird.

Es ist besonders bevorzugt, die erfindungsgemäße Mehrlagenfolie zur Herstellung von Beuteln für Nahrungszwecke und medizinischen Flüssigkeiten und Lösungen einzusetzen.

Als konkrete Anwendungsbeispiele seien nur einige genannt:

a) für Nahrungszwecke:

Wein, gefrorener Kaffeeextrakt und Marmelade

b) für medizinischen Flüssigkeiten und Lösungen:

Kochsalzlösungen, Blut, Blutersatzlösungen, Dialyselösungen, Aminosäurelösungen - es können aber auch andere pastöse oder flüssige oder trockene Materialien verpackt werden, insbesondere solche, die ggf. sterilisiert werden sollen oder heiß abgefüllt werden.

Für bestimmte Anforderungen kann es auch nicht erforderlich sein, die Folie als coextrudierten Schlauch in Beutelbreite

durch ein Wasserbad abzuschrecken. Dann wird die Folie auf einer Blasfolien- oder Gießfolienanlage coextrudiert und als Schlauch bzw. Flachbahn ohne Wasserkühlung weiterverarbeitet.

Dies kann z.B. in der Form geschehen, daß in einer nächsten Verarbeitungsstufe eine oder mehrere Folienlagen auf die coextrudierte Folie aufkaschiert werden. Solche Folien können ausgewählt sein nach bestimmten Sperreigenschaften (z.B. gegen Sauerstoff) oder auch um das Schmelzpunktgefälle deutlich zu erhöhen.

Bevorzugt geschieht die Weiterverarbeitung einer solchen coextrudierten Folie als doppelt flachgelegte Bahn auf handelsüblichen Konfektionsanlagen mit Dreirand-Siegelung.

Die so hergestellten Beutel werden häufig für medizinische Abfall-Flüssigkeiten und -Lösungen (wie bspw. Drainageflüssigkeiten) eingesetzt.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen, auf die der Schutzzumfang keineswegs beschränkt ist, näher erläutert.

Beispiel 1

Mehrlagenfolie auf Polypropylenbasis:

Außenlage:

DAPLEN KF 201 (erhältlich von der PCD/Linz)

Polypropylen-Homopolymerisat mit einer Dicke von 15 µm

Verbindungsschicht:

CAWITON MED PR 3530 (erhältlich von der Fa WITTENBURG/Bussum - Niederlande)

Polypropylen-Compound mit einer Dicke von 95 µm bestehend aus

- a) Polypropylen-Homopolymerisat
- b) SEBS als TPE-S
- c) Plasticiser

Innenschicht:

CAWITON MED PR 3663 (erhältlich von der Fa WITTENBURG/Bussum - Niederlande)

Polypropylen-Compound mit einer Dicke von 40 µm bestehend aus

- a) Polypropylen-Homopolymerisat
- b) SEBS als TPE-S

Die Gesamtdicke der in ein Wasserbad extrudierten Mehrlagenverbundfolie betrug etwa 150 µm.

Es wurde eine klare, gut siegelbare Folie erhalten.

Beispiel 2:

Mehrlagenfolie auf Polypropylenbasis:

Außenlage:

DAPLEN KF 201 (erhältlich von der PCD/Linz)

Polypropylen-Homopolymerisat mit einer Dicke von 20 µm

Verbindungsschicht:

CAWITON MED PR 3530 (erhältlich von der Fa WITTENBURG/Bussum - Niederlande)

Polypropylen-Compound mit einer Dicke von 125 µm bestehend aus

- a) Polypropylen-Homopolymerisat
- b) SEBS als TPE-S
- c) Plaszciser

Innenschicht:

CAWITON MED PR 3663 (erhältlich von der Fa WITTENBURG/Bussum - Niederlande)

Polypropylen-Compound mit einer Dicke von 55 µm bestehend aus

- a) Polypropylen-Homopolymerisat
- b) SEBS als TPE-S

Die Gesamtdicke der in ein Wasserbad extrudierten Mehrlagenverbundfolie betrug etwa 200 µm.

Beispiel 3:

Mehrlagenfolie auf Polypropylenbasis:

Außenlage:

DAPLEN KF 201 (erhältlich von der PCD/Linz)

Polypropylen-Homopolymerisat mit einer Dicke von 25 µm

Verbindungsschicht:

CAWITON MED PR 3530 (erhältlich von der Fa WITTENBURG/Bussum - Niederlande)

Polypropylen-Compound mit einer Dicke von 155 µm bestehend aus

- a) Polypropylen-Homopolymerisat
- b) SEBS als TPE-S
- c) Plasziciser

Innenschicht:

CAWITON MED PR 3663 (erhältlich von der Fa WITTENBURG/Bussum - Niederlande)

Polypropylen-Compound mit einer Dicke von 70 µm bestehend aus

- a) Polypropylen-Homopolymerisat
- b) SEBS als TPE-S

Die Gesamtdicke der in ein Wasserbad extrudierten Mehrlagenverbundfolie betrug etwa 250 µm.

Beispiel 4:

Mehrlagenfolie mit Sperrwirkung gegen Sauerstoff:

Außenlage:

90 Gew.% Nylon MXD 6 (erhältlich von der MITSUBISHI INT./Düsseldorf)

10 Gew.% AKULON S 240 C (erhältlich von der DSM/Düsseldorf)

Polyamid mit einer Dicke von 20 µm

Verbindungsschicht 1:

ADMER NF QB 540 E (erhältlich von der MITSUI/Düsseldorf)

Haftvermittler PA-PP mit einer Dicke von 4 µm

Verbindungsschicht 2:

CAWITON MED PR 3530 (erhältlich von der Fa WITTENBURG/Bussum - Niederlande)

Polypropylen-Compound mit einer Dicke von 120 µm bestehend aus

- a) Polypropylen-Homopolymerisat
- b) SEBS als TPE-S
- c) Plaszciser

Innenschicht:

CAWITON MED PR 3663 (erhältlich von der Fa WITTENBURG/Bussum - Niederlande)

Polypropylen-Compound mit einer Dicke von 55 µm bestehend aus

- a) Polypropylen-Homopolymerisat
- b) SEBS als TPE-S

Die Gesamtdicke der in ein Wasserbad extrudierten Mehrlagenverbundfolie betrug etwa 200 µm. Die Folie war gut heißsiegelbar und gasdicht gegen Sauerstoff unter normalen Umgebungsbedingungen.

Beispiel 5:

Mehrlagenfolie:

Außenlage:

Novolen 3200 HX (erhältlich von der BASF/Ludwigshafen)

Polypropylen-Copolymerisat mit einer Dicke von 20 µm

Verbindungsschicht:

CAWITON MED PR 3530 (erhältlich von der Fa WITTENBURG/Bussum - Niederlande)

Polypropylen-Compound mit einer Dicke von 125 µm bestehend aus

- a) Polypropylen-Homopolymerisat
- b) SEBS als TPE-S
- c) Plaszciser

Innenschicht:

CAWITON MED PR 3663 (erhältlich von der Fa WITTENBURG/Bussum - Niederlande)

Polypropylen-Compound mit einer Dicke von 55 μm bestehend aus

- a) Polypropylen-Homopolymerisat
- b) SEBS als TPE-S

Die Gesamtdicke der in ein Wasserbad extrudierten Mehrlagenverbundfolie betrug etwa 200 μm .

Diese Mehrlagenfolien bzw. daraus hergestellte Beutel sind insbesondere für medizinische Zwecke heißsterilisierbar und geben auch keine Inhaltsstoffe der Folien - wie Weichmacher/Plastizizer od. dgl. an wäßrige Materialien, die sich im Beutelinnen befinden, ab.

Obwohl die Erfindung anhand bevorzugter Ausführungsbeispiele näher erläutert wurde, ist es dem Fachmann offensichtlich, daß vielfältige Abwandlungen, wie sie im Schutzzumfang der Ansprüche enthalten sind, möglich sind.

A n s p r ü c h e

1. Mehrlagenfolie mit Polymer-Außenschicht, Polymer-Mittelschicht und heißsiegelbarer Polymer-Innenschicht, gekennzeichnet durch

- mindestens eine Verbindungsschicht aus einem Polypropylen-Compound und/oder Blend aus einem Polypropylen-Homo- und/oder Copolymerisat und mindestens einem thermoplastischen Elastomeren und/oder Polyisobutylene und

- eine Innenschicht aus einem Polypropylen-Compound aus einem Polypropylen-Homo- und/oder Copolymerisat mit mindestens einem thermoplastischen Elastomer.

2. Mehrlagenfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein thermoplastisches Elastomer ausgewählt ist aus der Gruppe der Styrolblockcopolymere (TPE-S; z.B. SEPS, SIS, SEBS, SBS), Polyetherester (TPE-E) Polyurethane (TPE-U), Polyetheramide (TPE-A) oder aus der Gruppe der EPDM/PP-Blends oder aus der Gruppe der Butylkautschuk/PP-Blends.

3. Mehrlagenfolie nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Außenschicht ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyamid 6, Polyamid 66, Polyamid 610, Polyamid 6/66, Polyamid 66/610, aromatisches Polyamid oder Abmischungen dieser Materialien sowie Polypropylen-Homopolymerisaten.

4. Mehrlagenfolie nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Außenschicht aus einer Mischung aus 65 bis 95 Gew.-% eines aromatischen Polyamids mit einem Polyamid 66 besteht.

5. Mehrlagenfolie nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamid 66 ein Polyamid mit einer Viskositätszahl von mindestens 200 ist (nach DIN 53727 / Schwefelsäure).

6. Mehrlagenfolie nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Außenschicht eine Barrierewirkung gegenüber Sauerstoff und/oder Kohlenstoffdioxid besitzt.
7. Mehrlagenfolie nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die an die Außenschicht angrenzende Schicht ausgewählt ist aus der Gruppe der Haftvermittler für Polypropylen/Polyamid.
8. Mehrlagenfolie nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungsschicht und die siegelbare Innenschicht aus einem Compound aus einem Polypropylen-Copolymersiat und einem TPE-S (bevorzugt SEBS mit 10 bis 50 Gew.%) bestehen.
9. Mehrlagenfolie nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Compound der Verbindungsschicht ferner Plasticiser und/oder Verarbeitungshilfsmittel aufweisen kann.
10. Mehrlagenfolie nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polypropylen-Homopolymerisat zusätzlich ein Nukleierungsmittel enthalten kann.
11. Mehrlagenfolie nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie hitzesterilisierbar ist.
12. Mehrlagenfolie nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Foliendicke 100 bis 350 µm beträgt.
13. Mehrlagenfolie nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Temperaturgefälle im Schmelzpunkt der Folienlagen von außen zur Innenfolie besteht, sodaß die Innenfolie unter Temperatureinwirkung eher schmilzt als die Außenlage.

14. Verfahren zur Herstellung einer Mehrlagenfolie nach irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens zwei Schichten der Mehrlagenfolie coextrudiert werden.

15. Verfahren zur Herstellung einer Mehrlagenfolie nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Coextrusion von oben nach unten mit anschließendem Abschrecken erfolgt.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Abschrecken durch Coextrusion in ein Wasserbad erfolgt.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die coextrudierten Schichten als Schlauch oder Flachbahn extrudiert werden.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Material als Schlauch extrudiert wird, wobei bevorzugt die flachgelegte Schlauchbreite gleich der späteren Beutelbreite ist.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 - 18, dadurch gekennzeichnet, daß eine äußere Schicht durch Kaschieren aufgebracht wird.

20. Verwendung der Mehrlagenfolie nach irgendeinem der vorangehenden Ansprüche zur Verpackung von Materialien.

21. Verwendung nach Anspruch 20 als Bestandteil von Verpackungen für Nahrungsmittel, wie Wein, gefrorener Kaffeeextrakt, Suppen, Marmelade, Tiefkühlkost.

22. Verwendung nach Anspruch 20 für medizinische Flüssigkeiten bzw. Lösungen; wie Kochsalzlösungen, Aminosäurelösungen, Dialyselösungen, Blutersatzlösungen, Blut.

23. Verwendung nach einem der Ansprüche 20 - 22 als Bestandteil von Beuteln für sonstige flüssige oder pastöse Produkte ist

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro am 02. September 1997 (02.09.97) eingegangen;
ursprünglicher Anspruch 1 geändert; alle weiteren Ansprüche unverändert (1 Seite)]

1. Nicht-peelfähige Mehrlagenfolie mit Polymer-Außenschicht, Polymer-Mittelschicht und heißsiegelbarer Polymer-Innenschicht gekennzeichnet durch

- mindestens eine Verbindungsschicht aus einem Polypropylen-Compound und/oder einem Blend aus einem Polypropylen-homo- und/oder Copolymerisat und mindestens einem thermoplastischen Elastomeren und/oder Polyisobutylen und eine daran angrenzende

- Innenschicht aus einem Polypropylen-Compound aus einem Polypropylen-homo- und/oder Copolymerisat und mindestens einem thermoplastischen Elastomer.

2. Mehrlagenfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein thermoplastisches Elastomer ausgewählt ist aus der Gruppe der Styrol Block Copolymere (TPE-S; z.B. SEPS, SIS, SEBS, SBS), Polyetherester (TPE-E) Polyurethane (TPE-U), Polyetheramide (TPE-A) oder aus the Gruppe der EPDM/PP-Blends oder der Gruppe der Butylkautschuk/PP-Blends.

3. Mehrlagenfolie nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Außenschicht ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyamid 6, Polyamid 66, Polyamid 610, Polyamid 6/66, Polyamid 66/610, aromatisches Polyamid oder Blends dieser Materialien sowie Polypropylen-Homopolymerisaten.

4. Mehrlagenfolie nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Außenschicht aus einer Mischung aus 65 to 95 Gew. % eines aromatischen Polyamids mit einem Polyamid 66 besteht.

5. Mehrlagenfolie nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamid 66 ein Polyamid mit einer Viskositätszahl von mindestens 200 (nach DIN 53727 / Schwefelsäure).

IN ARTIKEL 19 GENANNT ERKLÄRUNG

Die Anmeldung wird nach Durchsicht des Recherchenberichts auf Grundlage eines neuen Anspruchs 1 und unveränderter Ansprüche 2 - 23 weiterverfolgt.

Dabei wurden die Änderungen in Anspruch 1 durchgeführt, um die Erfindung klarer gegenüber dem Stand der Technik herauszustellen - insbesondere wurde zur Abgrenzung gegenüber peelfähigen Folien die erfindungsgemäße Folie als nicht-peelfähige Folie bezeichnet.

Zu den im Recherchenbericht erwähnten Druckschriften:

Die US 4778679 ist nicht als relevant zu betrachten, da sie sich mit der Verwendung einer hauptsächlich hochdichtes Polyethylen (HDPE) enthaltenden Folie als Verbindungsschicht für eine Polypropylen/TPE-Folie in einem Mehrschritt-Folienverbund befaßt, die Verwendung von HDPE als Hauptbestandteil der Verbindungsschicht für die PP/TPE-Folie wird dabei als essentiell angesehen, um einen flexiblen sterilisierbaren Folienverbund zu erhalten.

Demgegenüber verwendet die Erfindung eine Verbindungsschicht auf PP-Basis. Gerade dies wird aber in der US 4778679 als nachteilig angenommen, da PP zu brüchig sei. Das im Stand der Technik verwendete HDPE ist aber insofern nachteilig, da es relativ niedrig schmilzt und daher die Temperaturbelastbarkeit der Folie und damit auch deren Erscheinungsbild insbesondere nach einer Autoklavesterilisation verbesserungsfähig ist.

Die WO95-26177 beschreibt eine peelfähige Mehrschichtfolie mit Polypropylen-Verbindungen, die dort angegebenen Mischungen für die Folien enthalten ebenfalls - teilweise hohe - Anteile an VLDPE, das dann zur Verschlechterung des Anhaftens der Mehrlagenfolienbestandteile aneinander (Peelfähigkeit) führt. Die Erfindung betrifft aber eine nicht-peelfähige Folie.

Die EP 0739713 bezieht sich lediglich auf physikalische Größen einer nicht näher spezifizierten Mehrschichtfolie, wobei aus der aufgabenhaften Formulierung nicht ersichtlich ist, mit welchen Materialien diese Folie verwirklicht werden kann. Die Offenbarung dieser Druckschrift erscheint daher unzureichend und dem Fachmann ist es unmöglich, aus den Angaben eine Zusammensetzung des Folienverbunds zu ersehen.

Die EP 0437856 betrifft wieder nicht gattungsgemäße, peelfähige Mehrschichtanordnungen, insbesondere auf Polystyrolbasis.

Schließlich beschreibt die EP 0704482 eine einschichtige bedruckbare Folie für Möbel - eine erfindungsgemäß sterilisierbare Mehrschichtfolie ist nicht angesprochen. Die Entgegenhaltung wird für nicht gattungsgemäß erachtet.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 96/02012

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08L23/10 B32B27/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08L B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 4 778 697 A (GENSKE ROGER P ET AL) 18 October 1988 see column 2, line 53-66 - column 3, line 61-62; claims 1,3,11,41,49,57,65,66; examples 15-22 see column 5, line 64-66 ---	1,2,8, 20,22,23 6
Y A	WO 95 26177 A (FRESENIUS AG ;KREISCHER THOMAS (DE); HEILMANN KLAUS (DE); NICOLA T) 5 October 1995 cited in the application see page 3, line 17-18; claims 1,6,7,9,10,12; example 1 see page 4, line 20 - page 5, paragraph 1 ---	1-3,6,8, 11,14, 20,22,23 9

	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

A document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 June 1997

Date of mailing of the international search report

02.07.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Derz, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC 1/DE 96/02012

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	EP 0 739 713 A (FRESENIUS AG) 30 October 1996 see page 4, line 27-29; claims 1-4,7-17; examples ---	1-3,8, 12-23
Y	EP 0 437 856 A (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO) 24 July 1991 ---	1-3,6,8, 11,14, 20,22,23
A	see page 2, line 7-8 - page 5, line 12-52; claims 1,6,8,11-13; figure 1 ---	6
A	EP 0 380 145 A (AMERICAN NATIONAL CAN CO) 1 August 1990 see column 6, line 25-56 - column 11, line 47; claims 1,4; figures 3,4 ---	3,6,7
P,X	EP 0 704 482 A (ALKOR GMBH) 3 April 1996 see claims 1,4; figure 6; examples -----	1,7,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 96/02012

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4778697 A	18-10-88	AU 604220 B	13-12-90
		AU 6576786 A	04-06-87
		CA 1268108 A	24-04-90
		EP 0229475 A	22-07-87
		JP 8253261 A	01-10-96
		JP 7037128 B	26-04-95
		JP 62149441 A	03-07-87

WO 9526177 A	05-10-95	DE 4410876 A	05-10-95
		BR 9505793 A	27-02-96
		CA 2163022 A	05-10-95
		DE 19536546 A	03-04-97
		EP 0700280 A	13-03-96
		JP 8511216 T	26-11-96

EP 0739713 A	30-10-96	DE 19515254 A	31-10-96
		AU 5077096 A	07-11-96
		CA 2174891 A	27-10-96
		JP 9024581 A	28-01-97

EP 0437856 A	24-07-91	JP 3212380 A	17-09-91
		JP 4144744 A	19-05-92
		AU 616130 B	17-10-91
		AU 6844990 A	18-07-91
		CA 2033421 A	17-07-91
		CA 2033421 C	02-08-94
		US 5281453 A	25-01-94

EP 0380145 A	01-08-90	US 4764404 A	16-08-88
		AU 595557 B	05-04-90
		AU 6576886 A	04-06-87
		CA 1277060 A	27-11-90
		EP 0230115 A	29-07-87
		JP 62151436 A	06-07-87
		US 5011719 A	30-04-91
		US 4966795 A	30-10-90
		US 5137763 A	11-08-92
		US 5002811 A	26-03-91
		US 5407751 A	18-04-95

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 96/02012

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0704482 A	03-04-96	DE 4435277 A	04-04-96
		CZ 9502435 A	17-04-96
		FI 954652 A	02-04-96
		NO 953124 A	02-04-96

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC1/DE 96/02012

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08L23/10 B32B27/32

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08L B32B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X A Y A	<p>US 4 778 697 A (GENSKE ROGER P ET AL) 18.Oktober 1988 siehe Spalte 2, Zeile 53-66 - Spalte 3, Zeile 61-62; Ansprüche 1,3,11,41,49,57,65,66; Beispiele 15-22 siehe Spalte 5, Zeile 64-66</p> <p>---</p> <p>WO 95 26177 A (FRESENIUS AG ;KREISCHER THOMAS (DE); HEILMANN KLAUS (DE); NICOLA T) 5.Oktober 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3, Zeile 17-18; Ansprüche 1,6,7,9,10,12; Beispiel 1 siehe Seite 4, Zeile 20 - Seite 5, Absatz 1</p> <p>---</p> <p style="text-align: center;">-/-</p>	<p>1,2,8, 20,22,23 6</p> <p>1-3,6,8, 11,14, 20,22,23</p> <p>9</p>

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19.Juni 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

02.07.97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Derz, T

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	EP 0 739 713 A (FRESENIUS AG) 30.Oktober 1996 siehe Seite 4, Zeile 27-29; Ansprüche 1-4,7-17; Beispiele ---	1-3,8, 12-23
Y	EP 0 437 856 A (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO) 24.Juli 1991	1-3,6,8, 11,14, 20,22,23
A	siehe Seite 2, Zeile 7-8 - Seite 5, Zeile 12-52; Ansprüche 1,6,8,11-13; Abbildung 1 ---	6
A	EP 0 380 145 A (AMERICAN NATIONAL CAN CO) 1.August 1990 siehe Spalte 6, Zeile 25-56 - Spalte 11, Zeile 47; Ansprüche 1,4; Abbildungen 3,4 ---	3,6,7
P,X	EP 0 704 482 A (ALKOR GMBH) 3.April 1996 siehe Ansprüche 1,4; Abbildung 6; Beispiele -----	1,7,9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PC1/DE 96/02012

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4778697 A	18-10-88	AU 604220 B	13-12-90
		AU 6576786 A	04-06-87
		CA 1268108 A	24-04-90
		EP 0229475 A	22-07-87
		JP 8253261 A	01-10-96
		JP 7037128 B	26-04-95
		JP 62149441 A	03-07-87

WO 9526177 A	05-10-95	DE 4410876 A	05-10-95
		BR 9505793 A	27-02-96
		CA 2163022 A	05-10-95
		DE 19536546 A	03-04-97
		EP 0700280 A	13-03-96
		JP 8511216 T	26-11-96

EP 0739713 A	30-10-96	DE 19515254 A	31-10-96
		AU 5077096 A	07-11-96
		CA 2174891 A	27-10-96
		JP 9024581 A	28-01-97

EP 0437856 A	24-07-91	JP 3212380 A	17-09-91
		JP 4144744 A	19-05-92
		AU 616130 B	17-10-91
		AU 6844990 A	18-07-91
		CA 2033421 A	17-07-91
		CA 2033421 C	02-08-94
		US 5281453 A	25-01-94

EP 0380145 A	01-08-90	US 4764404 A	16-08-88
		AU 595557 B	05-04-90
		AU 6576886 A	04-06-87
		CA 1277060 A	27-11-90
		EP 0230115 A	29-07-87
		JP 62151436 A	06-07-87
		US 5011719 A	30-04-91
		US 4966795 A	30-10-90
		US 5137763 A	11-08-92
		US 5002811 A	26-03-91
		US 5407751 A	18-04-95

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 96/02012

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0704482 A	03-04-96	DE 4435277 A	04-04-96
		CZ 9502435 A	17-04-96
		FI 954652 A	02-04-96
		NO 953124 A	02-04-96
